

TREATMENT OF WASTE WATER

Patent Number: JP9155364
Publication date: 1997-06-17
Inventor(s): KAWAGOE HIROSHI; MORI TOSHIKATSU; BABA KENJI; MURAI YUKIO;
TANAKA AKIO
Applicant(s): HITACHI LTD;; HITACHI PLANT ENG & CONSTR CO LTD
Requested Patent: ☐ JP9155364
Application
Number: JP19950322797 19951212
Priority Number(s):
IPC Classification: C02F1/58; C02F1/58; C02F1/02; C02F1/74
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To treat highly concn. ammonia nitrogen contained in waste water of the treatment plant, waste water of sewerage treatment equipment, waste water of amine producing plant, waste water of excretion treatment equipment or waste water of a food manufacturing plant under low temp. and low pressure environment by using a catalyst.

SOLUTION: Waste water is brought into contact with a waste water purifying catalyst composed of a mixture of a first active component being at least one kind of metal selected from Pt, Pd, Rh, Au, Ag and Ru, a second active component being at least one kind of oxide of metal selected from Mn, Co, Ni, Fe, Ce, V and Mo and a conductive carrier pref. being activated carbon in the presence of oxygen of which the amt. is 2.0 times or more a theoretical oxygen amt. necessary for decomposing ammonia nitrogen. This waste water method is adapted to the highly conc. ammonia nitrogen oxidative decomposition column of a waste water treatment plant to be effectively executed. By this constitution, ammonia nitrogen can be easily and certainly removed from waste water and this method can largely contribute to the enhancement of environmental purification.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-155364

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/58	CD Z		C 0 2 F 1/58	CD Z P
				A
1/02			1/02	Z
1/74	1 0 1		1/74	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-322797

(22) 出願日 平成7年(1995)12月12日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000005452

日立プラント建設株式会社

東京都千代田区内神田1丁目1番14号

(72) 発明者 川越 博

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 森 利克

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 平木 祐輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃水処理方法

(57) 【要約】

【課題】 火力発電所処理プラント廃水、下水道処理設備廃水、アミン製造プラント廃水、し尿処理設備廃水、食品製造プラント廃水などに含有する高濃度アンモニア態窒素を触媒を用いかつ低温低圧の環境下で処理することのできる廃水処理方法を提供する。

【解決手段】 第一活性成分として、Pt、Pd、Rh、Au、Ag、Ruから選ばれた少なくとも一種の金属と、第二活性成分としてMn、Co、Ni、Fe、Ce、V、Moから選ばれた少なくとも一種の酸化物と、好ましくは活性炭である導電性担体との混合物からなる廃水浄化触媒に対して、アンモニア態窒素を分解するのに必要な理論酸素量の2.0倍以上の酸素量の存在下で廃水を接触させる。本廃水処理方法は廃水処理プラントの高濃度アンモニア態窒素の酸化分解塔等に設置されて有効に実施される。本発明によれば、廃水からのアンモニア態窒素の除去を容易かつ確実に行うことができ、環境浄化の向上に大きく寄与することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 廃水中に含有するアンモニア態窒素を除去する廃水処理方法であって、導電性担体と、第一活性成分としてPt、Pd、Rh、Au、Ag、Ruから選ばれた少なくとも一種以上の金属と、第二活性成分としてMn、Co、Fe、Ni、Ce、V、Moから選ばれた少なくとも一種以上の酸化物との混合物からなる廃水浄化触媒に対して、アンモニア態窒素を分解するのに必要な理論酸素量の2.0倍以上の酸素量の存在下で廃水を接触させることを特徴とする廃水処理方法。

【請求項2】 該導電性担体が活性炭であることを特徴とする請求項1記載の廃水処理方法。

【請求項3】 200℃以下の温度で該廃水を通過させることを特徴とする請求項1記載の廃水処理方法。

【請求項4】 該導電性担体に対し、第一活性成分の含有率は0.1～20重量%の割合であり、かつ、第一活性成分と第二活性成分のモル比が90:10～10:90割合で含有する廃水浄化触媒を用いることを特徴とする請求項1記載の廃水処理方法。

【請求項5】 処理する廃水が、火力発電所廃水、下水処理設備廃水、アミン製造プラント廃水、食品製造プラント廃水、し尿処理設備廃水のいずれかである請求項1記載の廃水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば火力発電所廃水、下水処理設備廃水、アミン製造プラント廃水、食品製造プラント廃水、し尿処理設備廃水などの廃水中に含有する高濃度アンモニア態窒素を除去するための新規な廃水処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、廃水に含まれる高濃度アンモニア態窒素を除去することが重要な課題となっており、そのための触媒及び該触媒を使用した廃水処理方法として、例えば特開昭61-222588号公報に記載されたもののよう、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金の一種または二種と、チタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカ、アルミナ-シリカ、活性炭、あるいはニッケル、ニッケルクロム、ニッケルクロム-アルミニウム、ニッケルクロム-鉄等の担体に担持してなる触媒を用い、該触媒を、廃水中のアンモニアを N_2 までに分解するのに必要な理論酸素量の1～1.5倍の酸素量の存在下で、かつ、オートクレーブ、流通反応器などの特殊反応容器内において250℃程度の高温及び高圧条件下で使用して、廃水を湿式熱分解して処理するものが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のように従来用いられてきた廃水処理触媒及びそれによる廃水処理方法

は、高温、高圧下という特殊環境下でのみ有効に触媒反応を奏するものであり、廃水処理施設をそのような高温高圧条件に整えることが必要とされている。本発明の目的は、触媒を用いた廃水処理方法の持つ上記のような問題点を解決し、特に廃水中に含有する高濃度アンモニア態窒素を比較的低温である100℃～200℃の温度範囲でありかつ低圧の環境下において極めて効率良く除去することのできる廃水処理触媒を持つ廃水処理方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、導電性担体と、第一活性成分としてPt、Pd、Rh、Au、Ag、Ruから選ばれた少なくとも一種以上の金属と、第二活性成分としてMn、Co、Fe、Ni、Ce、V、Moから選ばれた少なくとも一種以上の酸化物、との混合物とからなる触媒に対して、アンモニア態窒素を分解するのに必要な理論酸素量が2.0以上の酸素存在下でアンモニア態窒素を含有する廃水を接触させることにより、100℃～200℃、 2×10^6 パスカル以下のような低温低圧の環境下においても、効率良く高濃度アンモニア態窒素が除去されること、並びに、該触媒は熱処理によって触媒活性の回復が極めて顕著であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、廃水中に含有するアンモニア態窒素を除去する廃水処理方法であって、導電性担体と、第一活性成分としてPt、Pd、Rh、Au、Ag、Ruから選ばれた少なくとも一種以上の金属と、第二活性成分としてMn、Co、Fe、Ni、Ce、V、Moから選ばれた少なくとも一種以上の酸化物との混合物からなる廃水浄化触媒に対して、アンモニア態窒素を分解するのに必要な理論酸素量が2.0以上の酸素存在下で廃水を接触させることを特徴とする廃水処理方法を開示する。

【0006】本発明による廃水処理触媒により有効に除去されるアンモニア態窒素としては、アンモニウムイオン、アミン化合物、アミド化合物、アミノ酸化合物、等がある。アミン化合物としては第一アミン、第二アミン、第三アミンアンモニウム塩のいずれであってもよく、特に限定されない。さらに、具体的にはメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、プロピルアミン、エタノールアミン、アニリン、ピリジン等の芳香族や複素環化合物等が挙げられる。

【0007】アミド化合物としては、ホルムアミド、アセトアミド、メチルプロピオンアミド、エチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。アミノ酸化合物としては、グリシン、アラニン、ロイシン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニン等芳香族、脂肪族等を包含する。

【0008】本発明により処理されるアンモニア態窒素

を含有する廃水としては、例えば、火力発電所処理プラント廃水、下水道処理設備廃水、アミン製造プラント廃水、し尿処理設備廃水、食品製造プラント廃水などが挙げられる。廃水のpHとしては、1.0～8.0のいずれの範囲でもよく特に限定されない。本発明者らの実験によれば、廃水中に存在するアンモニア態窒素を分解するのに必要な理論酸素量2.0倍の酸素量の存在下で廃水を接触させることが必要であり、好ましくは2.5～12倍量の酸素が反応に存在することが必要である。実験では、2.0倍量以下ではアンモニウムイオンの酸化分解が十分でなく、また、12倍量以上では副生成物の硝酸イオンが増大した。

【0009】本発明に用いる廃水処理触媒の好ましい態様では、導電性担体として活性炭が用いられ、好ましくはその表面層が、第一活性成分としてPt、Pd、Rh、Au、Ag、Ruから選ばれた少なくとも一種以上の金属と、第二活性成分としてMn、Co、Fe、Ni、Ce、V、Moから選ばれた少なくとも一種以上の酸化物と、活性炭との混合物層とされる。

【0010】本発明の廃水処理触媒は、高濃度アンモニア態窒素を除去後も、熱処理によって触媒活性は回復し、初期と同等の除去性能が認められるようになる。好ましくは、本発明に用いる廃水処理触媒は、導電性担体に対し第一活性成分であるPt、Pd、Rh、Au、Ag、Ruを0.1～20重量%の割合で含むのが良く、0.1%以下では除去活性が低く、また、20%以上では活性成分が凝集して除去活性が低くなる。また、第一活性成分の金属と第二活性成分であるMn、Co、Fe、Ni、Ce、V、Moのモル比は90:10～10:90の割合であることが好ましい。この範囲において廃水処理触媒の除去活性が高くなり、この範囲外では除去活性が低くなる。

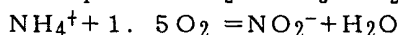
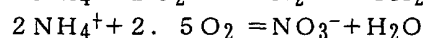
【0011】本発明に用いる廃水処理触媒の第一活性成分であるPt、Pd、Rh、Au、Ag、Ruは還元状態で用いられる。還元手段としては乾式還元法と湿式還元法がある。乾式還元法では水素含有ガス気流中で還元することにより得られる。湿式還元法では触媒調製時に活性成分に混合して焼成することにより得られる。還元剤としては、砂糖、蟻酸、蔞酸、アルコール化合物等、焼成時に分解して水素が発生するものであればよく、特に限定されない。

【0012】本発明に用いる廃水処理触媒を調製する手段としては、導電性担体に通常の混合法、浸漬法、沈殿法、沈着法により前記第1の活性成分と第2の活性成分とを混合することで調製できる。これらの廃水処理触媒の形状としては粒状、ハニカム状、板状、金網状、三次元網目状等があるが特に限定されない。本発明の廃水処理方法において、該アンモニア態窒素を含有する廃水を廃水処理触媒に接触させる温度は100℃～200℃の温度範囲であってよく、100℃以下または200℃以

上ではアンモニア態窒素の除去性能は低下する。

【0013】本発明の廃水処理方法において、該アンモニア態窒素を含有する廃水を廃水処理触媒に接触させる圧力は 2×10^6 パスカル以下であってよく、 2×10^6 パスカル以上では高濃度アンモニア態窒素の除去性能は低下する。本発明に用いる廃水処理触媒においては、高濃度アンモニア態窒素を除去して性能が低下した廃水処理触媒を100℃～200℃の範囲で熱処理することにより著しく触媒活性を回復することができる。

【0014】本発明に用いる廃水処理触媒はアンモニア態窒素の除去に用いられるものであるが、その反応は酸化分解反応である。アンモニア態窒素及びアミン類は次式に従って反応が進行しほとんど窒素に変換される。



【0015】本発明による廃水処理触媒の触媒反応メカニズムは次ぎのように考えられる。活性炭のような導電性担体は電子を保有しておりその表面層に貴金属（第1の活性成分）が存在することにより該貴金属表面に電子が移動し、触媒表面が活性化される。それにより、液相中の酸素は該貴金属表面に吸着活性化する。一方、液相中のアンモニアイオンは導電性担体の卑金属の酸化物（第2の活性成分）表面に吸着活性化する。活性化されたアンモニウムイオンと酸素が互いに攻撃してアンモニウムイオンを分解する。

【0016】本発明によれば、高濃度アンモニア態窒素を除去して性能が低下した廃水処理触媒を、廃水処理触媒充填層の運転を休止したままの状態、短時間熱処理することにより廃水処理触媒の除去性能を極めて効率良く回復させることが可能である。

【0017】

【実施例】以下に本発明の実施例を述べるが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。先ず、次のような本発明触媒と比較例触媒を作成した。

本発明触媒A

0.5mm～1.0mmに破碎された活性炭の粉末10gを200℃でよく乾燥させた。ジニトロジアンミン白金硝酸溶液（Pt=50g/L）3.3ccを10ccの蒸留水に希釈溶解した溶液を該活性炭担体10gに含浸させた。次いで、水素（2%）窒素混合ガス気流中で乾燥（120℃、1時間）、焼成（200℃、2時間）した。活性炭担体に対して、Ptとして1.5重量%である。

【0018】次いで、硝酸マンガン（ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）0.22gと砂糖1gを蒸留水に溶解した溶液を前記Pt付き活性炭担体に含浸させた。それを窒素気流中で乾燥（120℃、1時間）、焼成（200℃、2時間）して、完成触媒とした。この触媒は MnO_2 -Pt-活性炭であり、Pt/MnO₂モル比で50/50

である。この触媒をAとする。

【0019】本発明触媒B

硝酸マンガンの変わりに硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.22gを使用した以外は本発明触媒Aと同様にして完成触媒を得た。この触媒は CoO-Pt -活性炭であり、 Pt/CoO モル比で50/50である。この触媒をBとする。

【0020】本発明触媒C

硝酸マンガンの変わりに硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.31gを使用した以外は本発明触媒Aと同様にして完成触媒を得た。この触媒は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ -活性炭であり、 $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$ モル比で50/50である。この触媒をCとする。

【0021】本発明触媒D

硝酸マンガンの変わりに硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.22gを使用した以外は本発明触媒Aと同様にして完成触媒を得た。この触媒は NiO-Pt -活性炭であり、 Pt/NiO モル比で50/50である。この触媒をDとする。

【0022】本発明触媒E

硝酸マンガンの変わりに硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.33gを使用した以外は本発明触媒Aと同様にして完成触媒を得た。この触媒は $\text{CeO}_2\text{-Pt}$ -活性炭であり、 Pt/CeO_2 モル比で50/50である。この触媒をEとする。

【0023】本発明触媒F

硝酸マンガンの変わりにメタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 0.1gを使用した以外は本発明触媒Aと同様にして完成触媒を得た。この触媒は $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Pt}$ -活性炭であり、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ モル比で50/50である。この触媒をFとする。

【0024】本発明触媒G

硝酸マンガンの変わりにモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.14gを使用した以外は本発明触媒Aと同様にして完成触媒を得た。この触媒は $\text{MoO}_3\text{-Pt}$ -活性炭であり、 Pt/MoO_3 のモル比で50/50である。この触媒をGとする。

【0025】比較例触媒

0.5mm~1.0mmに破碎されたチタニア担体の粉末10gを500℃でよく乾燥させた。硝酸ルテニウム溶液 ($\text{Ru}=50\text{g/L}$) 3.3ccを7ccの蒸留水に希釈溶解した溶液を該チタニア担体10gに含浸させた。次いで、酸化雰囲気中で乾燥(120℃、1時間)、焼成(500℃、2時間)して触媒を得た。チタニア担体に対して、 Ru として1.5重量%である。なお、この触媒は Ru-TiO_2 (公知例触媒)である。この触媒を比較例触媒Hとする。

【0026】実施例1

本発明触媒A~G及び比較例触媒Hのそれぞれについて、内径16mmのステンレス反応管内に設置した。廃

水中の高濃度アンモニウム態窒素の模擬廃水として硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2g/L) を蒸留水中に混合した。硫酸アンモニウム溶液を空気と混合して反応管内に流通させて、酸化分解反応を行った。硫酸アンモニウムの反応量からアンモニウムイオン除去率を求めた。反応条件は以下の通りである。

【0027】反応温度: 200℃、液空間速度: 6/h (単位時間当り、触媒単位体積当りに通過する溶液の供給量)、反応圧力: 2×10^6 パスカル、理論酸素量に対する供給酸素の倍量: 2

表1に実施例触媒A~Gと比較例触媒Hとの性能比較を示す。表1からも明らかなように、本発明触媒A~Gは比較例触媒Hに比べアンモニウムイオンの除去性能が高いことが確認された。

【0028】

【表1】

実施例 触媒	アンモニウムイオン除去率 (%)				
	20	40	60	80	100
A					
B					
C					
D					
E					
F					
G					
比較例H					

【0029】実施例2

本発明触媒Aの場合と同様にして、下記の本発明触媒を得た。

本発明触媒I触媒 $\text{MnO}_2\text{-Pd}$ -活性炭
 本発明触媒J触媒 CoO-Pd -活性炭
 本発明触媒K触媒 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ -活性炭
 本発明触媒L触媒 $\text{MnO}_2\text{-Rh}$ -活性炭
 本発明触媒M触媒 CoO-Rh -活性炭
 本発明触媒N触媒 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Rh}$ -活性炭
 本発明触媒O触媒 $\text{MnO}_2\text{-Au}$ -活性炭
 本発明触媒P触媒 CoO-Au -活性炭
 本発明触媒Q触媒 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Au}$ -活性炭
 本発明触媒R触媒 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ -活性炭
 本発明触媒S触媒 CoO-Ag -活性炭
 本発明触媒T触媒 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ -活性炭
 本発明触媒U触媒 $\text{MnO}_2\text{-Ru}$ -活性炭

【0030】各本発明触媒は活性炭担体に対して、Pd、Rh、Auとして1.5重量%であり、貴金属/卑金属モル比で50/50である。表2に本発明触媒I~Uと比較例触媒Hとの性能比較を示す。反応条件は実施例1と同じである。表2からも明らかなように、本発明触媒は比較例触媒Hに比べアンモニウムイオンの除去性能が高いことが確認された。

【0031】

【表2】

実施例 触媒	アンモニウムイオン除去率 (%)				
	20	40	60	80	100
I					
J					
K					
L					
M					
N					
O					
P					
Q					
R					
S					
T					
U					
比較例触媒H					

【0032】実施例3

本発明触媒AにおけるPtの含有量を0.1～20重量%の範囲に変化させて調製し、実施例1の実験方法によりアンモニウムイオンの除去率を求めた。その結果を表3に示す。

【0033】実施例4

本発明触媒AにおけるPtとMnのモル比を90:10～10:90の範囲に変化させて調製し、実施例1の実験方法によりアンモニウムイオンの除去率を求めた。その結果を表4に示す。表3、表4の結果からも明らかに調製条件を変えても、アンモニウムイオンの除去性能が高いことが確認された。

【0034】

【表3】

Pt含有量 (%)	アンモニウムイオン 除去率 (%)
0.1	90
1.5	98
5	93
10	90
20	90

【0035】

【表4】

Pt/Mn (モル比)	アンモニウムイオン 除去率 (%)
90/10	95
80/20	96
70/30	95
60/40	97
50/50	98

【0036】実施例5

本発明触媒A及び比較例触媒H用いて、実施例1の実験

方法により温度を50℃、100℃、150℃、200℃に変化させてアンモニウムイオンの除去率を求めた。その結果を図1に示す。図1の結果からも明らかなように反応温度を変えても、比較例触媒Hに比べてアンモニウムイオンの除去性能が高いことが確認された。但し、A触媒の場合に50℃においては除去率はかなり低下するのが分かった。

【0037】実施例6

実施例触媒Aを用いて、実施例1の実験方法により O_2/NH_4^+ を変化させて、アンモニウムイオンの除去率を求めた。その結果を図2に示す。図2の結果からも明らかなように O_2/NH_4^+ が2より低い範囲でのアンモニウム除去効率は大きく低下すること、また、 O_2/NH_4^+ を変えても比較例触媒Hに比べてアンモニウムイオンの除去率が高いことが示された。

【0038】実施例7

本発明触媒Aを用いて、実施例1の実験方法により、反応圧力を変化させて、アンモニウムイオンの除去率を求めた。その結果を図3に示す。図3からも明らかなように、反応圧力 2×10^6 パスカル程度あるいはそれ以下であっても、比較例触媒に比べて高いアンモニウムイオン除去率を示しており、本発明の有効性が確認された。

【0039】実施例8

本発明触媒Aについて、還元前と還元後におけるPtの還元状態を調べた。図4にその結果を示す。Ptが酸化状態では束縛エネルギーは大きくなり、還元されると小さくなる。図4によれば、除去活性が高かった触媒還元後では束縛エネルギーが小さくなっており触媒表面のPtは還元状態にあることがわかる。

【0040】実施例9

本発明触媒Aをアンモニア酸化分解塔に充填して使用した例を示す。内径200mmのアンモニア酸化分解塔に本発明の廃水処理触媒を設置し、100時間のパイロット試験を実施した。廃水処理条件は以下の通りである。廃水の組成：廃水のpH：5.3、アンモニア態窒素：2g/L。

廃水処理量：1000L/h、触媒形状：2～4mm、触媒量：200L。

液空間速度：5/h、反応温度：200℃、反応圧力： 2×10^6 パスカル、理論酸素量に対する供給酸素の倍量：3。

その結果、100時間後における酸化分解塔出口のアンモニウムイオンの除去率は99%であり、除去性能の高いことが確認された。

【0041】実施例10

本発明触媒Aを火力発電所廃水処理設備のアンモニウムイオン酸化分解塔に充填して使用した例を示す。高濃度アンモニア態窒素を含有する廃水中の懸濁固形物を蓄積除去する沈殿工程と、沈殿工程後の廃水にアルカリを添加してpHを調整する第1pH調整工程と、廃水中の有

機物及び重金属イオンを吸着除去する吸着工程と、吸着工程後に残留する高濃度アンモニア態窒素に酸化剤を添加して酸化分解する酸化分解工程と、酸化分解工程後の廃水にアルカリを添加してpHを調整する第2 pH調整工程、との一連の工程を備えた火力発電所廃水処理設備において、前記酸化分解工程に本発明触媒1のA触媒を使用した。運転条件は以下の通りである。

【0042】廃水処理量：500m³/h、触媒形状：2～4mm、触媒充填量：500m³、液空間速度：1/h、反応温度：200℃、反応圧力：2×10⁶パスカル、理論酸素量に対する供給酸素の倍量：4。

また、各工程での除去性能は以下の如くである。高濃度アンモニア態窒素含有廃水は沈殿工程に導入されて廃水中の懸濁固形物が蓄積除去される。廃水のpHは1.9であり、廃水の組成は、懸濁固形物として9g/L、NH₂⁺として2g/L、有機物として0.4g/L、重金属イオンとしてFeが9g/L、Niが0.9g/L、Alが0.1g/L、Vが0.03g/L、Znが0.03g/Lであった。沈殿工程出口の廃水の組成は懸濁固形物が0.1g/Lとなった。

【0043】懸濁固形物除去後の廃水は第1 pH調整工程に導入される。ここではアルカリ剤が添加され廃水のpH6.8に調整される。pH調整後の廃水は吸着工程に導入され、廃水中に残留する有機物、重金属イオンを吸着除去する。吸着工程後の廃水の組成は、懸濁固形物が0.01g/L、NH₄⁺が1.5g/L、有機物が0.1g/L、Fe、Ni、Al、V、Znが<0.0

1g/Lとなった。

【0044】吸着除去後の廃水は酸化剤と混合され酸化分解工程に導入される。酸化分解工程では、反応温度200℃において、廃水中のアンモニア態窒素、有機物はほぼ完全に酸化分解され、0.06g/Lとなった。一方、重金属イオンは0.009g/Lまで除去された。生成物は主に窒素ガス及び硫酸イオンが生成される。この場合、廃水のpHは低下するので第2 pH調整工程に導入される。ここではアルカリ剤が添加されpHは>7に調整され浄化廃水となる。その結果、1000時間後における酸化分解塔出口のアンモニウムイオンの除去率は97%であり、除去性能の高いことが確認された。

【0045】

【発明の効果】本発明による廃水処理方法によれば、低温低圧の環境下で高濃度アンモニア態窒素を効率よく除去することができ、かつ、長時間高いアンモニウムイオン除去効果を得ることができる。それにより、環境浄化の向上に大きく寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

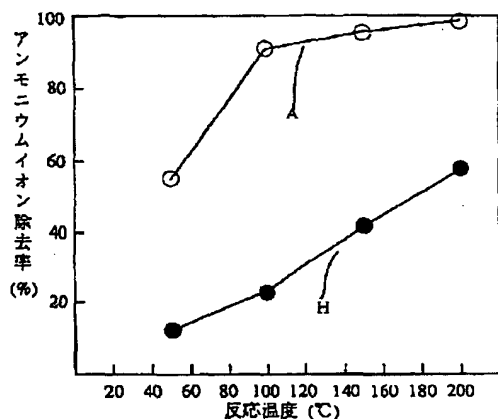
【図1】反応温度とアンモニウムイオン除去率との関係を示すグラフ。

【図2】O₂/NH₄⁺とアンモニウムイオン除去率との関係を示すグラフ。

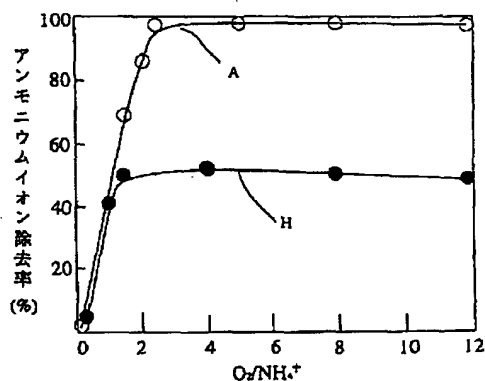
【図3】反応圧力とアンモニウムイオン除去率との関係を示すグラフ。

【図4】本発明触媒における還元前と還元後におけるPtの還元状態を示すグラフ。

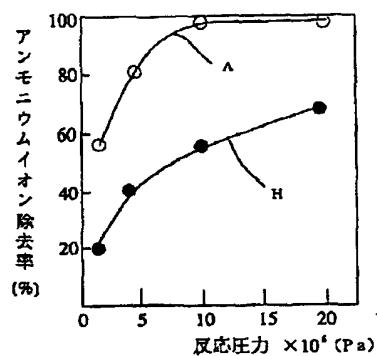
【図1】



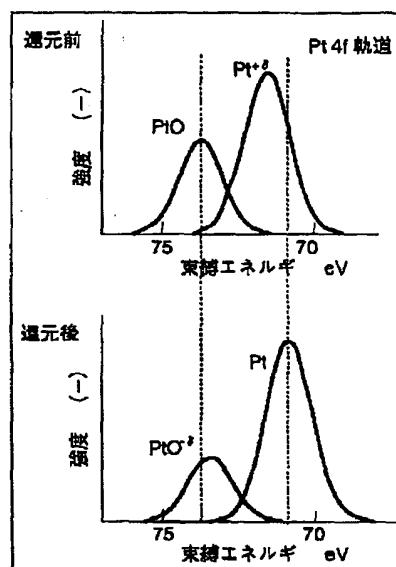
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 馬場 研二

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村井 行男

東京都千代田区内神田一丁目1番14号 日立プラント建設株式会社内

(72)発明者 田中 明雄

東京都千代田区内神田一丁目1番14号 日立プラント建設株式会社内